

⑤ Int. Cl.²
C 08 G 75/20

⑥ 日本分類
26(5) M 0

⑨ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭51-18280

特 許 公 報

④ 公告 昭和51年(1976)6月8日

庁内整理番号 6685-45

発明の数 1

(全 10 頁)

1

2

⑭ 新規カチオン性ポリスルホン高重合体の製造方法

※ ⑦ 出 願 人 日東紡績株式会社

福島市郷野目字東1

⑯ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外3名

⑰ 特 願 昭47-36205

⑱ 出 願 昭47(1972)4月11日

公 開 昭48-103700

⑲ 昭48(1973)12月26日

⑳ 発 明 者 原田享

郡山市富久山町福原字塩島1

同 加藤正

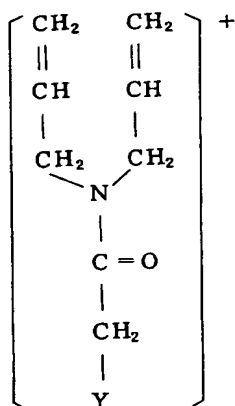
郡山市富久山町福原字猪田27

10

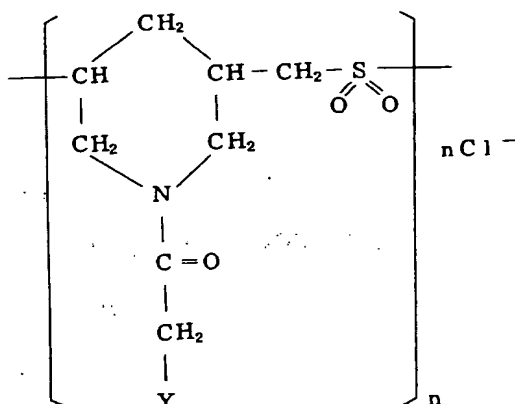
※

㉑ 特許請求の範囲

1 一般式(A)で表される化合物と二酸化イオウとを共重合させることを特徴とする一般式(B)で表される新規カチオン性ポリスルホン高重合体の製造方法。

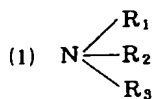


一般式(A)

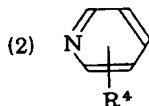


一般式(B)

式中、Yは次の(1)~(4)のいずれかを示す。



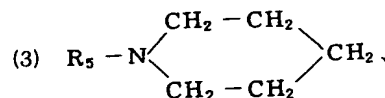
R₁、R₂、R₃は同一または相互に異なる基で、水素、炭素数1~5の直鎖または分枝アルキル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、カルボキシメチル基、アリル基

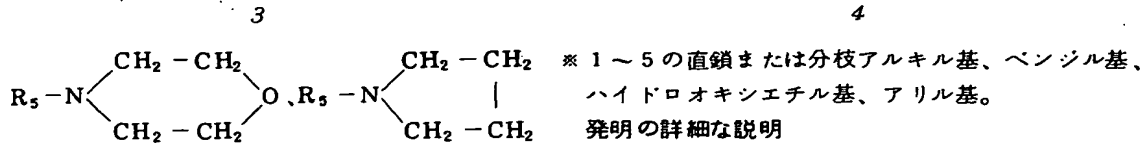


30

R₄はH、CH₃、C₂H₅、COOH、CONH₂、CONHNH₂

35



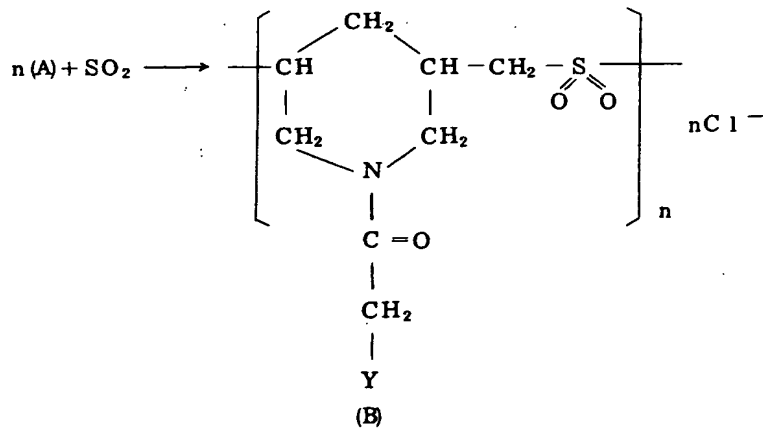
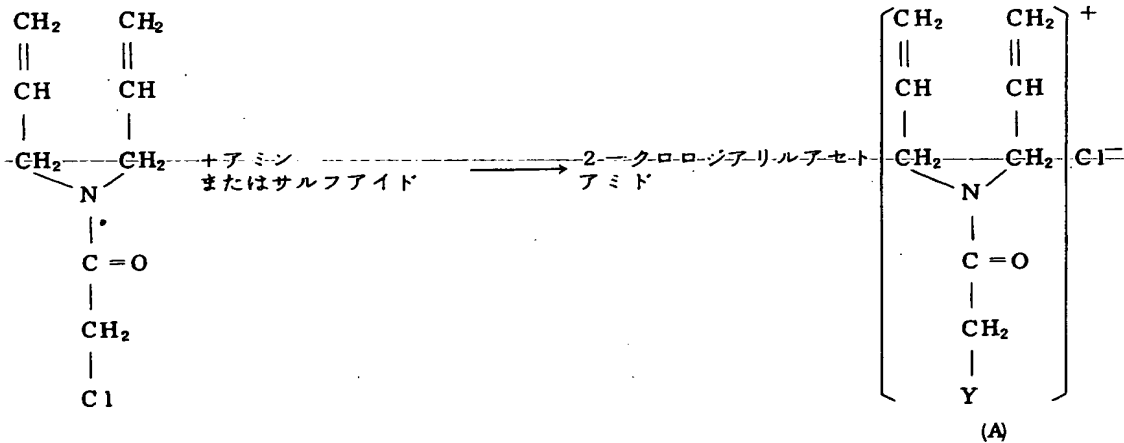


R_5 は H、 CH_3 、 C_2H_5

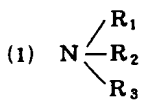
(4) R_6-S-R_7 ;

R_6 、 R_7 は同一または相互に異なる基で炭素数※

本発明は 2-クロロジアリルアセトアミドと各
 5 種アミンまたはサルファイドとを反応させて得ら
 れる一般式(A)で表されるカチオン性ジアリル化合
 物と二酸化イオウとを共重合させることを特徴と
 する一般式(B)で表される新規カチオン性ポリスル
 ホン高重合体の製造方法に関するものである。

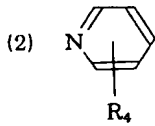


式中、Yは次の(1)~(4)のいずれかを示すものとする。

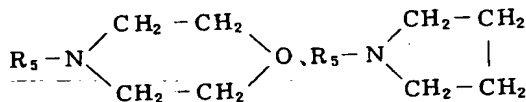
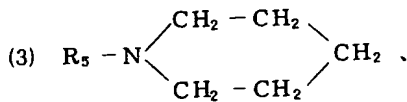


R_1 、 R_2 、 R_3 は同一または相互に異なる基で、
 水素、炭素数 1~5 の直鎖または分枝アルキル基、
 40 ベンジル基、ハイドロオキシエチル基、カルボキ
 シメチル基、アシル基、

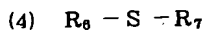
5



R_4 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 $COOH$ 、 $CONH_2$ 、 $CONHNH_2$



R_5 は H 、 CH_3 、 C_2H_5



R_6 、 R_7 は同一または相互に異なる基で、炭素数 1～5 の直鎖または分枝アルキル基、ベンジル基、ハイドロキシエチル基、アリル基。

各種の二重結合を含む化合物と二酸化イオウとの共重合によりポリスルホンが得られることは、すでによく知られている、(たとえばインターサイエンス パブリッシャー刊、エンサイクロペディア、オブ ポリマーサイエンス アンド テクノロジー (International Publishers; Encyclopedia of Polymer Science and Technology)、第 9 巻第 460～85 ページ、1968 年)。しかし本発明で用いられる一般式 (A) で表される化合物からのポリスルホンは知られていない。

次に本発明で用いられる重合方法を一般的に説明する。重合は水中、有機溶剤中、過剰の SO_2 中または塊状で行なわれる。有機溶剤としてはアルコール類、ケトン類、ジメチルスルホオキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ベンゼンなどが用いられる。

触媒としてはラジカル重合の開始剤として普通用いられている各種化合物、たとえば、過酸化ベンゾイル、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジラウ

6

ロイルパーオキシドなどのような有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルのようなアゾ化合物、過硫酸アンモン、過硫酸カリのような無機過酸化物などが用いられる。

また放射線や光によっても共重合は容易に起こり、特に 300～450 mμ の波長の光が有効である。

重合温度は触媒、溶媒の組合せによつて異なるが -100℃ から 100℃、特に -10℃ から +70℃ の範囲が好ましい。

共重合によつて生成するポリスルホンは一般的にいつてアルコール、ケトン類には不溶であり、これらを重合媒体に使用した場合重合が始まるとただちに沈殿してくる。いつぼう水を溶剤とした場合には最後まで均一相で重合は進む。まだジメチルスルホオキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの中で重合する場合には単量体 (A) の種類によつて重合が最後まで均一相で進行する場合と生成ポリマーが沈殿してくる場合とがある。

また上記本発明の単量体 (A) と二酸化イオウとの共重合において、さらに特公昭 45-343 号、同 45-37033 号などに示される各種アリルアミン塩またはその第 4 級アンモニウム塩を共重合してもよい。

本発明の方法において、単量体 (A) と二酸化イオウとから得られるポリスルホンはその仕込み組成のいかにかわらず、大体同じ組成で、一般式 (A) で表される化合物と SO_2 との 1 対 1 共重合体の組成に一致する。

本発明の方法で得られるポリスルホンは一般に水または熱水に可溶であり、水溶性塗料、接着剤、繊維用糊剤、紙の加工剤、染色物の染色堅牢度向上剤、コロイド保護剤、帯電防止剤、パルプスラリーの予水性向上剤、沈降促進剤などに用いられる。

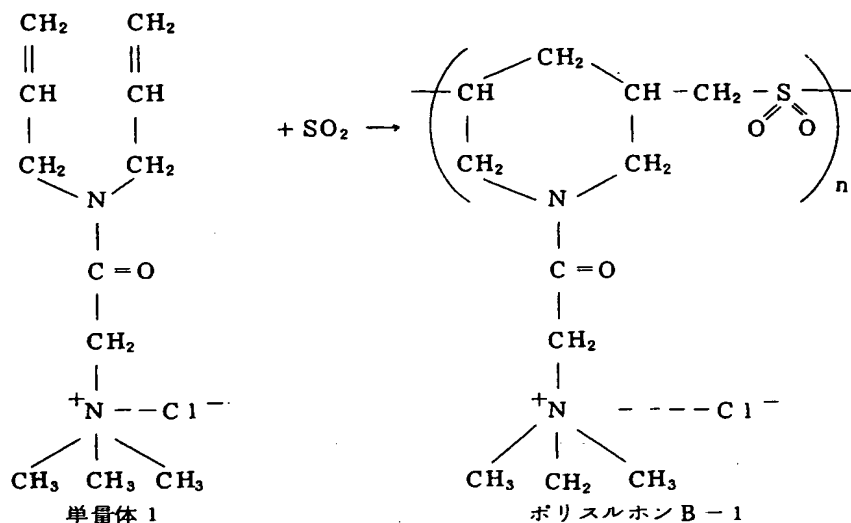
以下実施例に従つて本発明の方法を説明する。
実施例 1

2-クロロジアリルアセトアミドとトリメチルアミンとをアセトン中で室温で反応させて得られたトリメチル (ジアリルアミノカルボメチル) アンモニウムクロライド (単量体 1) (融点 159～159.5℃) を各種条件で二酸化イオウと共重

7

8

合させた。



共重合はジメチルスルホキサイド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMAC) メタノールまたは水を媒体とし、過硫酸アンモニウム (APS)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) ターシャリーブチルハイドロパーオキサイドを触媒として第1表に示した各条件で行なつた。すなわち、各溶剤中に冷却下で SO_2 25

量体1を溶かし、次に所定量の触媒を加えて溶解し、静置重合させた。DMSOと水素では重合中にポリマーは沈殿してこないで粘稠なポリマー溶液が得られる。この溶液を多量のアセトン中に加えてポリマーを沈殿させ、ろ別し、メタノール/アセトンの1/1混合液で十分洗つたのち、減圧下50℃で乾燥した。DMF、DMACメタノール中では重合中にポリマーが沈殿してくるが、重合生成物を全部アセトン中に加えてポリマーをろ別し、上と同様に処理した。

第 1 表

実験番号	単量体 g	SO ₂ /溶媒溶液 ml	単量体/SO ₂ モル比	触媒 mg	温度 ℃	時間 時間	収量 g	固有粘 度 η	元素分析値			
									C%	H%	N%	S%
1-01	4.65	20 (1モル/L-DMSO)	1:1	59 (APS)	30	24	4.22	0.62	42.46	7.41	8.96	10.68
1-02	4.65	20 (2モル/L-DMSO)	1:2	59 (APS)	30	24	4.73	0.84	41.85	7.12	8.65	10.98
1-03	4.65	20 (2モル/L-DMSO)	1:2	119 (APS)	30	24	5.71	0.74				
1-04	4.65	20 (2モル/L-DMSO)	1:2	119 (AIBN)	50	24	5.22	0.69				
1-05	4.65	10 (2モル/L-H ₂ O)	1:1	59 (APS)	30	12	5.24	0.03	44.22	6.84	8.48	10.78
1-06	4.65	10 (2モル/L-H ₂ O)	1:1	119 (APS)	30	12	5.37	0.03				
1-07	4.65	10 (2モル/L-MeOH)	1:1	119 (APS)	30	24	0.11	0.07	43.68	6.90	9.01	10.61
1-08	4.65	10 (2モル/L-MeOH)	1:1	238 (t-BHP)	20-30	6	4.27	0.08				
1-09	4.65	30 (2モル/L-DMF)	1:3	59 (APS)	30	24	1.65	0.44	44.32	6.84	8.52	11.18
1-10	4.65	30 (2モル/L-DMF)	1:3	119 (APS)	30	24	2.51	0.48				
1-11	4.65	40 (2モル/L-DMF)	1:4	119 (AIBN)	50	24	3.68	0.42				
1-12	4.65	20 (2モル/L-DMAc)	1:2	59 (APS)	30	24	1.29	0.44	42.19	7.19	8.42	11.63
1-13	4.65	20 (2モル/L-DMAc)	1:2	119 (APS)	30	24	2.9	0.47				
(1対1共重合体計算値)									44.51	7.13	9.44	10.80

MeOH: メタノール、t-BHP: ターシヤリ-ハイドロパーオキサイド、 $\eta_{inh} = \eta_{rel} / C - 0.5 g / 100 ml$ マー/100 ml N/10

食塩水 30℃

11

第1表の分析値からわかるようにモノマー混合物における単量体1とSO₂とのモル比のいかにかわらず得られるポリマーの組成は大体同じで、単量体1とSO₂との1対1共重合体の分析値に大体一致している。またこのポリマーの赤外吸収スペクトルには500cm⁻¹にSO₂の変角振動に対応する吸収、1120cm⁻¹および1300cm⁻¹にSO₂の対称および非対称伸縮振動に対応する吸収が見られる。また995cm⁻¹~1000cm⁻¹におけるアリル基の2重結合のCHおよびCH₂の面外変角振動に対応する吸収は見られない。また1670cm⁻¹に酸アミドのC=Oの伸縮振動による強い吸収が見られる。またこのポリマーはpHの全領域にわたって水に完全に溶ける。このような理由からこのポリマーはトリメチル(ジアリルアミノカルボメチル)アンモニウムクロライドとSO₂との1対1共重合体であるポリスルホンB-1であると考えられる。

実施例 2

※

12

※ 本実施例では単量体1とSO₂との光による共重合について説明する。

所定量の単量体1の結晶中にSO₂を吹き込んで無色透明で粘稠な溶液を得た。これを透明なポリエチレン又はポリプロピレンフィルムで作った袋に入れ、これに東芝製の蛍光灯FL-40-BLからの光を照射すると重合はただちに起こり、白濁し、全体が固化した。所定時間照射後ポリマーを少量の水に溶かし、得られた水溶液を多量のアセトン中に加えてポリマーを沈殿させ、メタノール/アセトンの1対1混合溶液で十分洗ったのち、ろ別し、減圧下30℃で乾燥した。また単量体1とSO₂との混合物中に少量の水を加えると光によつて重合が起こっても混合物は白濁せず、透明なガラス状の固体となる。またこの蛍光灯は3-6-0-m-μにピークを持ち320~460mμの波長の光を出す。蛍光灯の代わりに太陽光を照射しても重合は容易に起こる。重合条件および結果を第2表に示す。

第 2 表

実験番号	単量体1 g	SO ₂ g	H ₂ O g	単量体/SO ₂ モル比	光 源	温度 ℃	時間 時間	収 量 g
2-01	4.65	2.06	0	1:1.6	FL-40-BL	室温	2	2.82
2-02	4.65	2.06	0.30	1:1.6	"	"	2	3.34
2-03	4.65	1.99	0.60	1:1.55	"	"	2	4.41
2-04	4.65	1.93	0.90	1:1.5	"	"	2	4.76
2-05	4.65	1.93	0.90	1:1.5	太陽光	"	2	4.89

実験番号	固有粘度 η	元 素 分 析 値			
		C%	H%	N%	S%
2-01	0.93	44.22	6.84	8.92	11.85
2-02	0.96	41.61	6.90	8.91	11.53
2-03	0.55	41.53	6.81	8.80	11.41
2-04	0.30	41.75	6.85	8.61	11.18
2-05	0.32	42.78	6.76	8.52	10.98

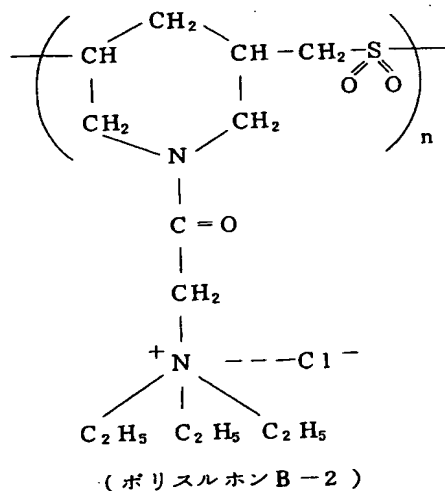
この実施例で得られたポリマーも分析の結果実施例1で得られたものと同様ポリスルホンB-1

13

であることがわかった。

実施例 3

2-クロロジアリルアセトアミドとトリエチルアミンとをアセトン中で室温で反応させて得られたトリエチル(ジアリルアミノカルボメチル)アンモニウムクロライド(単量体2)を用いて実施例2と同様な方法で蛍光灯を用いて SO_2 と共重合させた。すなわち単量体2 275gに水15gを加え、これに72gの SO_2 を吹き込んで得られた粘稠な溶液を実施例2の方法に準じて重合させた。白色のポリマー282gが得られた。このポリマーは分析の結果C:48.72%, H:7.86%, N:8.04%, S:9.48%, Cl:9.84%であつた。これと赤外スペクトルとからこのポリマーは単量体(2)と SO_2 との一対一共重合体であるところのポリスルホンB-2であると考えられる。

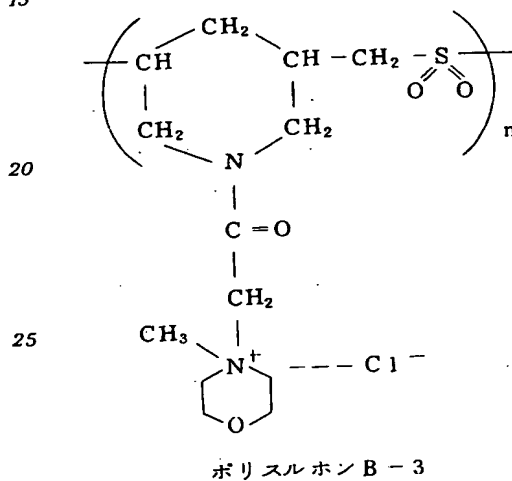


実施例 4

2-クロロジアリルアセトアミドとN-メチルモルホリンとをアセトン中で反応させて合成したメチル、モノホリノ(ジアリルアミノカルボメチル)アンモニウムクロライド(単量体3)27.5gを実施例1で述べた SO_2 の1モル/l DMSO溶液100ml中に溶かし、678mgの過硫酸アン

14

モンを加えて30℃で24時間重合させた。重合後溶液を多量のアセトン中に加えてポリマーを沈殿させ、ろ別後アセトンで十分洗浄後、減圧下、室温で乾燥した。白色のポリマー24.2gが得られた。このポリマーの%規定食塩水中30℃で求めた固有粘度は η 0.35であつた。元素分析の結果はC:45.24%, H:6.62%, N:8.01%, S:9.02%であり、赤外スペクトル中には $-\text{SO}_2-$ に基因する 500cm^{-1} , 1120cm^{-1} , 1300cm^{-1} の吸収酸アミドの $\text{C}=\text{C}$ に基因する 1670cm^{-1} の吸収が見られる。このことからこのポリマーは単量体(3)と SO_2 との1対1共重合体であるポリスルホンB-3であると考えられる。



実施例 5

2-クロロジアリルアセトアミドとピリジンとをアセトン中で反応させて合成したジアリルアミノカルボメチルピリジニウムクロライド(単量体4)を用いて実施例1および実施例2の方法に準じて各種の条件で SO_2 と共重合させた。この単量体4はベンゼンに不溶であるが SO_2 のベンゼン溶液には溶けるのでベンゼン-AIBN系でも共重合を行なつた。結果を第3表にまとめて示す。

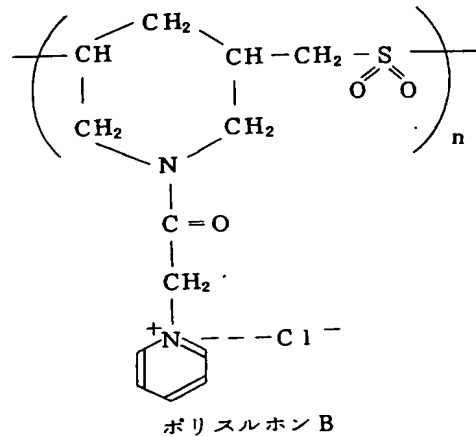
第 3 表

実験番号	単量体 4 g	SO ₂ /溶媒溶液 ml	単量体/SO ₂ モル比	触 媒 mg	温 度 ℃
4-01	5.05	10 (2モル/L H ₂ O)	1:1	APS 127	30
4-02	5.05	10 (2モル/L DMSO)	1:1	APS 127	30
4-03	5.05	10 (2モル/L DMSO)	1:1	AIBN 127	55
4-04	5.05	10 (2モル/L DMF)	1:1	APS 127	30
4-05	5.05	20 (2モル/L ベンゼン)	1:2	AIBN 127	55
4-06	5.05	20 (2モル/L アセトン)	1:2	t-BHP 254	20-40
4-07	5.05	SO ₂ 2.316 g	1:1.8	光 FL-40-BL	室温

実験番号	時 間 時 間	収 量 g	固有粘 度 η	元 素 分 析 値			
				C %	H %	N %	S %
4-01	24	5.60	0.03	48.68	5.42	8.68	9.65
4-02	24	5.52	0.41	48.42	5.48	8.77	9.22
4-03	24	6.08	0.30				
4-04	24	3.03	0.25	48.85	5.52	8.21	9.21
4-05	24	5.19	0.36	46.41	5.38	7.92	10.23
4-06	1	3.64	0.14				
4-07	2	3.52	0.24	44.85	5.53	7.52	11.23
1対1共重合体の計算値				49.29	5.41	8.84	10.12

このポリマーの赤外スペクトルには—SO₂—に基因する 500 cm^{-1} 、 1120 cm^{-1} 、 1300 cm^{-1} の吸収、酸アミドの C=O に基因する 1670 cm^{-1} 、ピリジン環 C=C に基因する 1640 cm^{-1} の各吸収、が見られる。これらの事実と元素分析の結果とからこのポリマーは単量体 4 と SO₂ との共重合体ポリスルホン B-4 と考えられる。

40



実施例 6

2-クロロジアルルアセトアミドとジメチルサルファイドとをアセトン中で反応させて得られるジメチル(ジアルルアミノカルボメチル)スルホ*

※ニウムクロライド(単量体5)(139℃で分解を伴つて溶融)とSO₂とを実施例1および実施例2の方法に準じて各種の条件で重合させた。結果を第4表にまとめて示す。

第 4 表

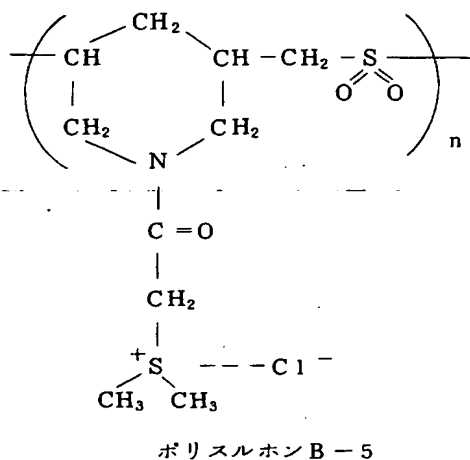
実験番号	単量体 5 g	SO ₂ /溶媒溶液 ml	単量体 5 / SO ₂ モル比	触 媒 mg	温度 ℃	時間 時間
5-01	4.71	20 (2モル/L DMSO)	1:2	APS 60	30	24
5-02	4.71	20 (2モル/L DMSO)	1:2	APS 120	30	24
5-03	4.71	10 (2モル/L H ₂ O)	1:1	APS 60	30	24
5-04	4.71	10 (2モル/L H ₂ O)	1:1	APS 120	30	24
5-05	4.71	20 (2モル/L DMF)	1:2	APS 120	30	24
5-06	4.71	20 (2モル/L DMF)	1:2	AIBN 120	55	24
5-07	4.71	20 (2モル/L DMAc)	1:2	APS 60	30	24
5-08	4.71	20 (2モル/L DMAc)	1:2	APS 120	30	24
5-09	4.71	SO ₂ 2.03g	1:1.6	光 FL-40-BL	室温	2
5-10	4.71	SO ₂ 1.97g + H ₂ O 0.3g	1:1.55	光 FL-40-BL	室温	2

実験番号	収 量 g	固有粘 度 η	元 素 分 析 値			
			C%	H%	N%	S%
5-01	4.58	0.88	40.20	5.85	4.76	22.05
5-02	5.70	0.93				
5-03	5.36	0.03	41.90	6.03	4.08	22.66
5-04	5.62	0.03				
5-05	3.39	0.48	38.10	5.90	4.52	22.09
5-06	4.23	0.52	38.05	5.77	4.42	22.29
5-07	1.95	0.33	38.03	5.86	4.22	22.67
5-08	2.74	0.34				
5-09	3.25	0.57	41.79	5.89	4.41	23.27
5-10	3.66	0.58	41.62	6.07	4.00	21.81
			* 40.06	* 6.05	* 4.67	* 21.39

* 1対1共重合体の計算値

19

このポリマーは水、メタノールに可溶であり、その赤外スペクトル中には $-\text{SO}_2-$ に基因する 500 cm^{-1} 、 1120 cm^{-1} 、 1300 cm^{-1} の強い吸収が見られる。これらと元素分析値とからこのポリマーは単量体 5 と SO_2 との 1 対 1 共重合体であるポリスルホン B-5 と考えられる。このポリスルホン B-5 は 80°C 以上に加熱すると溶剤に不溶となる。



実施例 7

2-クロロジアルルアセトアミドとチオジグリ 25
コールとをアセトン中で室温で 15 日間反応させて得られるジハイドロオキシエチル (ジアルルアミノカルボメチル) スルホニウムクロライド (単

20

量体 6) 29.6 g を SO_2 の 1 モル/l DMSO 溶液 100 ml 中に溶かし、 720 mg の APS を加えて 30°C で 24 時間重合後実施例 1 と同様に処理した。 20.2 g のポリマーが得られた。このポリマーの η_{inh} は 0.28 であった。元素分析値は C : 39.68% , H : 5.84% , N : 8.64% , S : 17.64% であった。これと赤外吸収スペクトルとからこのポリスルホン B-6 であると 10 考えられる。

